



REC'D 08 APR 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE  
PRIORITÉ**  
**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)**

Martine PLANCHE

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

**SIEGE**  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS 34 SP  
LIEU 0400595  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  
PAR L'INPI 22 JAN. 2004

Vos références pour ce dossier  
(facultatif) CC7 2004007 FR

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

SAINT-GOBAIN RECHERCHE  
39 QUAI LUCIEN LEFRANC  
93300 AUBERVILLIERS

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de  
brevet européen Demande de brevet initiale

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MONOCHROMATEUR LIF DOPE POUR ANALYSE DES RAYONS X

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

Rue

18 AVENUE D'ALSACE

ou  
siège

Code postal et ville

19 24 00 01 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 22 JAN 2004 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0400595 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Liste spéciale article L422-5 Code PI	
Adresse	Rue	39 QUAI LUCIEN LEFRANC	
	Code postal et ville	93 300 AUBERVILLIERS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 48 39 58 86	
N° de télécopie (facultatif)		01 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SAINT-GOBAIN RECHERCHE Liste spéciale article L422-5 Code PI (Christian COLOMBIER)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

## MONOCHROMATEUR LiF DOPE POUR ANALYSE DES RAYONS X

L'invention concerne un fluorure de lithium dopé par un ion positif bivalent,  
5 un monocristal dudit fluorure et l'utilisation dudit monocristal en tant que  
monochromateur d'un rayonnement X, notamment dans les appareils d'analyse  
par fluorescence X, diffraction X, dans les microsondes électroniques et dans les  
microscopes à transmission. Toutes ces techniques d'analyse mettent en œuvre  
un cristal monochromateur. Ce cristal recueille le rayonnement X qu'on cherche à  
10 analyser et sépare par diffraction selon la loi de Bragg les différentes  
composantes (ou longueurs d'onde) qu'il contient et les renvoie selon des angles  
spécifiques. Cette séparation conduit à un ensemble de raies de diffraction. Un  
détecteur placé sur le chemin de la raie à un angle adéquat prévu par la loi de  
Bragg convertit le rayonnement X en signal électrique.

15 Dans le cadre de la présente invention on appelle rayonnement X une onde  
électromagnétique d'énergie comprise entre 0,1 et 1000 keV, plus  
particulièrement entre 1 et 100 keV.

Dans les appareils d'analyse précités, le rayonnement X peut avoir  
différentes origines. A titre d'exemple, l'analyse élémentaire d'un échantillon par  
20 fluorescence X est une méthode non-destructive basée sur la détection et  
l'analyse des rayons X émis par ledit échantillon puis recueillis par un cristal  
monochromateur diffractant lesdits rayons X selon la loi de Bragg.

Selon cette méthode, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X  
de grande énergie (cas d'un spectromètre de fluorescence X) ou par un faisceau  
25 d'électrons (cas d'une micro-sonde pouvant par exemple être incorporée dans un  
microscope électronique à balayage). Ce faisceau primaire excite l'échantillon,  
lequel émet alors un faisceau secondaire de rayons X, également dit de  
fluorescence X. Ce rayonnement secondaire de fluorescence X contient des  
longueurs d'ondes caractéristiques des éléments chimiques contenus dans  
30 l'échantillon. Le cristal monochromateur sépare par diffraction les différentes  
composantes qu'il contient et les renvoie selon des angles spécifiques. Cette  
séparation conduit à un ensemble de raies de diffraction. Un détecteur placé sur le  
chemin de la raie à un angle adéquat (la loi de Bragg) convertit le rayonnement de  
fluorescence X en signal électrique. Des intensités spécifiques peuvent être

accumulées pour chaque raie de fluorescence X caractéristique d'un élément chimique contenu dans l'échantillon. On peut ainsi déterminer les concentrations chimiques de différents éléments par référence à un étalonnage préalable.

On attend d'un tel système d'analyse une forte sensibilité aux rayonnements X, ce qui se traduit dans le cas de la fluorescence X par une forte capacité à détecter avec la meilleure précision possible des quantités très faibles d'un élément. La sensibilité est d'autant meilleure que le rayonnement X atteignant le détecteur est intense. Dans le cas de la fluorescence X, cette intensité dépend bien entendu de l'échantillon lui-même, de l'élément chimique visé, de la raie de fluorescence choisie, mais également du monochromateur et du détecteur. En effet, le monochromateur peut être plus ou moins réflecteur vis-à-vis du rayonnement X.

Quelque soit le type d'analyse, on cherche des monochromateurs les plus réflecteurs possible pour perdre le moins possible d'intensité lors de l'étape de diffraction.

La qualité du détecteur est également importante, car il ne sert à rien d'utiliser un monochromateur très réflecteur et renvoyant un rayonnement très intense vers le détecteur si ce dernier est incapable de la mesurer. Le détecteur comprend généralement un scintillateur et un photorécepteur. Le scintillateur convertit en impulsions lumineuses l'énergie de rayon X perdue en s'ionisant. Les impulsions lumineuses sont reçues par un photorécepteur les convertissant en signal électrique. Le photorécepteur est habituellement un tube photomultiplicateur (appelé « PMT »), ou une photodiode ou autre. Le rayonnement X frappant le scintillateur est saturé au delà d'une certaine intensité (i.e. d'un certain nombre de coups reçus dans un laps de temps donné). En effet, après chaque détection de rayonnement X (c'est-à-dire chaque comptage d'une impulsion), le scintillateur présente un temps de relaxation (« decay time » en anglais) pendant lequel toute autre détection est impossible. Un scintillateur courant comme l'iodure de sodium dopé au thallium (NaI(Tl)), présente un temps de relaxation d'environ 230 ns. Celui-ci est évalué par calage d'une loi en somme (ou intégrale) d'exponentielles sur le signal du scintillateur en fonction du temps: on ne donne par convention et dans la suite du texte que le temps de relaxation relatif à la composante lumineuse majoritaire. Avec un tel scintillateur, le taux de comptage maximum est

d'environ 4 millions d'interactions par seconde. En pratique cette valeur est généralement à diviser par 2. Dans de nombreux cas, du fait du temps de relaxation important du scintillateur, un filtre doit atténuer l'intensité du rayonnement X.

5 Selon l'invention, on a découvert d'une part qu'un monocristal de LiF dopé par un ion positif bivalent, utilisé comme monochromateur présentait un fort pouvoir réflecteur et d'autre part que le fort rayonnement issu du monochromateur pouvait être efficacement reçu par un scintillateur lumineux et rapide, par exemple du type halogénure de terre rare.

10 Le fluorure de lithium utilisé dans le cadre de l'invention comprend au moins 0,014 et de préférence au moins 0,018 moles par kg d'un ion positif bivalent M présent à l'état fluoré. L'ion M est présent dans le fluorure de lithium LiF sous forme fluoré, c'est-à-dire  $MF_2$ . Les teneurs en M sont données en moles de M (et non pas en moles de  $MF_2$ ) par kilo total de fluorure dopé, c'est-à-dire par kilo de fluorure contenant Li et M (et non pas de LiF pur). De préférence, le numéro atomique de M va de 10 à 35. De préférence, le rayon ionique de M bivalent va de 55 à 80 picomètres. L'ion M est tel que  $MF_2$  existe. L'ion M peut notamment être  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . L'ion M peut également être un mélange d'au moins deux ions choisis parmi  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . L'ion M est de préférence  $Mg^{2+}$ . Le tableau ci-

20 dessous donne quelques caractéristiques de ces ions.

	$Mg^{2+}$	$Co^{2+}$	$Zn^{2+}$
Numéro atomique	12	27	30
Rayon ionique (picomètres)	65	72	74

Le tableau suivant donne les équivalences entre des teneurs en M exprimées en moles par kg et des teneurs en  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  exprimées en ppm en poids.

25

M (mole / kg)	Mg <sup>2+</sup> (ppm en poids)	Co <sup>2+</sup> (ppm en poids)	Zn <sup>2+</sup> (ppm en poids)
0,018	438	1060	1177
0,020	486	1179	1308
0,023	559	1355	1504
0,025	608	1473	1635
0,045	1094	2652	2942
0,082	1993	4832	5361

Les concentrations en M peuvent être analysées par spectrométrie ICP (Spectrométrie d'émission optique à plasma, « Induction Coupled Plasma » en anglais) . De préférence, le fluorure contient au moins 0,02 mole et même au moins 0,023 mole et même au moins 0,025 mole de M par kg de fluorure.

Le fluorure comprend généralement au plus 0,082 mole et encore plus généralement au plus 0,045 mole de M par kg de fluorure.

Si le fluorure selon l'invention comprend trop de M (au dessus de 0,045 mole de M par kg), le monocristal peut devenir fragile et des cassures peuvent être observées.

Le LiF peut être fabriqué à l'état de monocristal à partir de poudres de LiF pur et de MF<sub>2</sub> pur (par exemple MgF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>). Les poudres sont placées dans un creuset compatible avec son contenu, généralement un creuset en platine ou en graphite. L'ensemble est ensuite chauffé jusqu'à fusion des poudres, généralement entre 800 et 1000 °C, plus particulièrement au dessus du point de fusion du LiF, lequel est d'environ 870°C et l'on procède ensuite à la cristallisation congruente menant à un monocristal ou un ensemble de quelques gros monocristaux. La technique de cristallisation peut être la méthode de Czochralski, de Kyropoulos ou de Bridgman-Stockbarger. Cette dernière technique mène généralement à un polycristal contenant de gros monocristaux (volume des monocristaux de l'ordre de 1 à 10 cm<sup>3</sup>). Les méthodes de Czochralski et de Kyropoulos mènent à des monocristaux et font intervenir un germe. Le germe peut être en LiF pur ou en LiF dopé par M.



Le matériau obtenu par ces méthodes de croissance est ensuite exploité pour obtenir des monocristaux ayant généralement la forme de cube ou parallélépipèdes dont l'épaisseur va de 0,05 mm à 10 mm d'épaisseur et dont les deux surfaces parallèles principales (dont l'une est destinée à recevoir et réfléchir le rayonnement X) présentent une surface allant de 0,5 à 30 cm<sup>2</sup>. La préparation de ces pièces monocristallines peut être faite à partir du matériau issu directement de la croissance, par exemple par clivage (essentiellement selon le plan cristallin (200) ).

Dans le cas d'une utilisation dans un spectromètre séquentiel, on prépare généralement un parallélépipède d'épaisseur allant de 1 à 10 mm , dont la surface peut être obtenue par clivage ou plus généralement par érosion mécanique avec un abrasif ou par érosion mécanique et chimique.

Dans le cas d'une utilisation dans un spectromètre simultané, on prépare généralement des lames minces parallélépipédiques, généralement clivées, d'épaisseur allant de 0,05 à 1 mm auxquelles on impose une forme en général concave par application sur un support concave. Dans ce cas, le monochromateur a également une action focalisante. Ainsi, dans le cadre de l'invention, on prépare et utilise des monocristaux individuels (non aggloméré à un autre monocristal) dont le volume va de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup> à 30 cm<sup>3</sup> et plus généralement de 0,01 à 20 cm<sup>3</sup>.

On a observé que l'intensité réfléchie par le monocristal LiF : M selon l'invention (notamment quand M est Mg) augmente très fortement lorsque la longueur d'onde de la raie réfléchie diminue, notamment pour les longueurs d'onde inférieures à 3 Å et même inférieures à 2 Å et même inférieures à 1,5 Å. L'invention concerne également un procédé d'analyse d'un élément à l'aide d'un appareil d'analyse comprenant un monochromateur constitué du fluorure selon l'invention ainsi qu'un scintillateur couplé audit monochromateur, ledit scintillateur étant calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 3 Å, voire inférieure à 2 Å, voire inférieure à 1,5 Å.

L'augmentation d'intensité réfléchie par le monocristal LiF :M selon l'invention est particulièrement spectaculaire avec l'augmentation de la teneur en M, en particulier aux courtes longueurs d'onde. Cette influence de la longueur d'onde est plus particulièrement observée pour un état de surface clivé. Pour un

état de surface préparé par érosion mécanique (par exemple par un abrasif comme le carbure de silicium, le carbure de bore, le diamant) ou même par érosion mécanique et chimique, on observe également une augmentation d'intensité réfléchie par le monocristal LiF:M selon l'invention (moins spectaculaire que dans le cas de la surface clivée) en particulier aux courtes longueurs d'onde.

Le gain en intensité (plan cristallographique (200)) est conservé après courbure des lames monocristallines planes, notamment dans le cas d'un état de surface clivé.

10 Sans que la demanderesse ne soit tenue par aucune considération théorique, les propriétés de réflectivité aux rayons X pourraient être imputées à des insertions ou substitutions de M (comme  $Mg^{2+}$ ) dans le réseau cationique. L'invention concerne donc du LiF dopé avec au moins un ion bivalent M comme  $Mg^{2+}$  et de rayon ionique voisin de celui de  $Li^+$  (60 picomètres), en particulier  $Mg^{2+}$ ,  
15  $Co^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ . Ces ions offrent l'avantage d'un numéro atomique encore faible (donc offrant une plus faible absorption aux X) et ont sous la forme de fluorures (notamment  $MgF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $ZnF_2$ ) des propriétés physiques compatibles avec la fusion du LiF (fusion à  $1200^{\circ}C$  et  $872^{\circ}C$  respectivement, ébullition à  $1400^{\circ}C$  et  $1500^{\circ}C$  respectivement).

20 L'invention concerne également la combinaison du monocristal LiF:M selon l'invention comme monochromateur avec un détecteur comprenant un scintillateur rapide (temps de relaxation inférieur à 30 ns sur sa composante principale) et permettant des comptages d'au moins 10 millions de coups par seconde. On utilise également de préférence un scintillateur présentant une bonne résolution  
25 de son spectre en énergie. La résolution en énergie ( $\Delta E/E$ ) est usuellement déterminée pour un détecteur donné à une énergie incidente donnée, comme la largeur à mi-hauteur du pic considéré sur un spectre en énergie obtenu à partir de ce détecteur, rapportée à l'énergie de la centroïde du pic (voir notamment : G.F. Knoll, « Radiation detection and measurement » John Wiley and Sons, Inc, 2nd  
30 édition, p 114). Cette combinaison selon l'invention augmente le nombre de photons de fluorescence X analysées. La statistique d'analyse est ainsi améliorée. Le résultat, pour l'appareil d'analyse, est une meilleure qualité d'analyse et une diminution du temps de mesure.

Comme scintillateur adapté, on peut utiliser un matériau polycristallin ou monocristallin comprenant un halogénure de terre rare. Ces cristaux présentent l'avantage d'avoir à la fois un temps de relaxation court (par exemple 28 ns pour  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Cl}_3$ , chiffre obtenu par calage sur modèle exponentiel simple) et une  
 5 bonne résolution en énergie (3.9% sous  $\text{Cs137}$ ). Comme halogénures de terre rare plus particulièrement concernés on peut notamment citer:

- $\text{ALn}_2\text{X}_7$  dans laquelle Ln représente une ou plusieurs terre rare(s), X représente un ou plusieurs atome(s) d'halogène choisi parmi Cl, Br ou I, A représentant un alcalin comme Rb et Cs,
- 10 -  $\text{LaCl}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeCl}_3$ ,
- $\text{LnBr}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ ,
- $\text{LaBr}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ ,
- $\text{GdBr}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ ,
- 15 -  $\text{La}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{X}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % de  $\text{CeX}_3$ , x pouvant aller de 0 à 1, Ln étant une terre rare différente de La, X étant un halogène comme précédemment dit,
- $\text{La}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{Br}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ , x pouvant aller de 0 à 1,
- $\text{La}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{Br}_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  
 20  $\text{CeBr}_3$ , x pouvant aller de 0 à 1,
- $\text{Ln}'_x\text{Ln}''_{(1-x)}\text{X}'_{3(1-y)}\text{X}''_{3y}$  dans laquelle Ln' et Ln'' sont deux terres rares différentes du type Ln, X' et X'' étant deux halogènes différents du type X, notamment Cl et Br, x pouvant aller de 0 à 1, y pouvant aller de 0 à 1,
- $\text{RbGd}_2\text{Br}_7$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  
 25  $\text{CeBr}_3$ ,
- $\text{RbLn}_2\text{Cl}_7$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeCl}_3$ ,
- $\text{RbLn}_2\text{Br}_7$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ ,
- 30 -  $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeCl}_3$ ,
- $\text{CsLn}_2\text{Br}_7$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $\text{CeBr}_3$ ,

- $K_2LaCl_5$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $CeCl_3$ .
- $K_2LaI_5$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $CeI_3$ .
- $LuI_3$  pouvant notamment être dopé par 0,1 à 50 % en poids de  $CeI_3$ .

5 Le terme « dopant » ou « dopé » se réfère à une terre rare minoritaire se substituant à une ou plusieurs terres rares majoritaires, les minoritaires et majoritaires étant compris sous le sigle Ln.

Comme halogénure de terre rare préférés, on peut citer :

$LaBr_3$  dopé par 5 à 15% en poids de  $CeCl_3$ ,

10  $LaCl_3$  dopé par 5 à 15% en poids de  $CeCl_3$ .

L'invention n'est pas limitée à l'utilisation d'un cristal de  $NaI(Tl)$ , ou d'halogénure de lanthane comme détecteur. Des détecteurs donnant lieu à une bonne résolution en énergie (notamment sur une large plage énergétique) et/ou un bon temps de réponse (notamment inférieur à 100 ns) peuvent utilement être  
 15 employées en combinaison avec le cristal de  $LiF$  selon l'invention. De tels cristaux peuvent par exemple être YAP (Pérovskite d'Yttrium et d'Aluminium) notamment dopé Ce (), ou YAG (Grenat d'Yttrium et d'Aluminium) ou Ge (Germanium)

### EXEMPLES

20 On a préparé des monocristaux de  $LiF$  purs ou dopés au Mg sous forme fluorée à partir d'un mélange homogène de poudres de  $LiF$  pur et de  $MgF_2$  pur en différentes concentrations. Le mélange était placé dans un creuset en platine, puis fondu par chauffage à  $950^\circ C$ . On a ensuite procédé à une cristallisation qui à mené à un monocristal de  $2300\text{ cm}^3$ .

25 L'intensité du rayonnement X réfléchi a été mesurée sur des morceaux monocristallins clivés selon le plan (200), avec la raie  $K_\alpha$  du Molybdène. L'intensité varie peu dans une gamme de concentration en Mg entre 0 et 400 ppm en poids. L'intensité des  $LiF:Mg$  fortement dopés en magnésium est exprimée en pourcentage de l'intensité de l'échantillon à 300 ppm en poids de Mg. Le tableau 1  
 30 rassemble ces résultats. Dans ce tableau, le nom des échantillons contient la teneur en Mg.

Echantillon	Teneur en Mg (ppm en poids)	Teneur en Mg (mole par kg)	% d'intensité par rapport à LiF <sub>300</sub>
LiF pur	0	0	100 %
LiF <sub>300</sub>	300	0,0123	100 %
LiF <sub>501</sub>	501	0,0206	336 %
LiF <sub>664</sub>	664	0,0273	476 %
LiF <sub>765</sub>	765	0,0314	552 %
LiF <sub>1063</sub>	1063	0,0437	589 %

Tableau 1

5 L'influence de la longueur d'onde sur l'intensité réfléchie a également été mesurée sur des échantillons à teneur différente en Mg. Le tableau 2 rassemble les résultats. Ces résultats sont exprimés en % de l'intensité réfléchie pour le LiF<sub>300</sub>. L'intensité réfléchie augmente très fortement lorsque la longueur d'onde diminue pour les échantillons à plus forte teneur en Mg.

	$\lambda = 3,359 \text{ \AA}$	$\lambda = 2,750 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,937 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$	$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
	Ca	Ti	Fe	Cu	Mo
LiF <sub>300</sub>	100%	100%	100%	100%	100%
LiF <sub>765</sub>	207%	252%	358%	410%	572%
LiF <sub>1063</sub>	238%	285%	404%	441%	595%

Tableau 2

10 Le gain en intensité mesuré à l'état de surface clivé (plan cristallographique (200)) est conservé après courbure des lames planes. Par exemple, à la longueur d'onde du fer ( $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$ ), l'intensité réfléchie par le LiF<sub>664</sub> plan clivé est 2,8 fois plus élevée que celle du LiF<sub>300</sub> plan clivé. L'intensité réfléchie par les lames LiF<sub>664</sub> courbées sur un cylindre dont l'axe est parallèle à la direction des rayons X reste plus élevée que l'intensité réfléchie par les lames LiF<sub>300</sub> également courbées sur un même cylindre d'axe parallèle à la direction des rayons X. Le rapport d'intensité des lames courbées sur un cylindre d'axe parallèle au faisceau de rayons X est resté le même (2,8).

15

20

## REVENDICATIONS

1. Fluorure de Lithium cristallin dopé par au moins 0,018 moles par kg d'un ion positif bivalent M présent à l'état fluoré.
- 5 2. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que le rayon ionique de M bivalent va de 55 à 80 picomètres.
3. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,02 moles par kg.
4. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,023 moles par kg.
- 10 5. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au moins 0,025 moles par kg.
6. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que M est présent à raison d'au plus 0,082 moles par kg.
7. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce que M est présent à raison d'au plus 0,045 moles par kg.
- 15 8. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que M est  $Mg^{2+}$ .
9. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est  $Co^{2+}$ .
- 20 10. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est  $Zn^{2+}$ .
11. Fluorure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que M est un mélange d'au moins deux ions choisis parmi  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .
12. Fluorure selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est monocristallin.
- 25 13. Fluorure selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un cube ou parallélépipède.
14. Fluorure selon l'une des revendications 11 à la précédente, caractérisé en ce que son volume va de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  à  $30 \text{ cm}^3$ .
- 30 15. Fluorure selon l'une des revendications 12 à la précédente, caractérisé en ce que son volume va de 0,01 à  $20 \text{ cm}^3$ .
16. Fluorure selon l'une des revendications 12 à la précédente, caractérisé en ce qu'il présente une surface clivée.

17. Fluorure selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce qu'il présente une surface rodée puis traitée en milieu acide ou polie.
18. Appareil d'analyse comprenant un monochromateur constitué d'un fluorure de l'une des revendications précédentes.
- 5 19. Appareil selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend au moins un scintillateur comprenant un halogénure de terre rare.
20. Appareil selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'halogénure de terre rare est  $\text{LaCl}_3$  dopé au  $\text{CeCl}_3$  ou  $\text{LaBr}_3$  dopé au  $\text{CeBr}_3$ .
- 10 21. Procédé d'analyse d'un élément d'un échantillon à l'aide d'un appareil de l'une des revendications d'appareil précédentes, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 3 Å.
- 15 22. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 2 Å.
23. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le scintillateur est calé sur une raie de longueur d'onde inférieure à 1,5 Å.



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11235\*02

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		CC7 2004007 FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		040595	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) MONOCHROMATEUR LiF DOPE POUR ANALYSE DES RAYONS X			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN CRISTAUX ET DETECTEURS 18 AVENUE D'ALSACE 92400 COURBEVOIE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GAUTIER	
Prénoms		GUILLAUME	
Adresse	Rue	19 RUE DE LA HERONNERIE	
	Code postal et ville	77140	NEMOURS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DEROUINEAU	
Prénoms		PHILIPPE	
Adresse	Rue	14 RUE ACACIAS	
	Code postal et ville	77167	POLIGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 20 janvier 2004 SAINT-GOBAIN RECHERCHE liste spéciale article L422-5 Code PI (Christian COLOMBIER)			





100

PCT/FR2005/050018

